

0-773235

На правах рукописи

И.А. Старовойтова –

СТАРОВОЙТОВА ИРИНА АНАТОЛЬЕВНА

**ГИБРИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ
ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
СИЛИКАТОВ НАТРИЯ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

0-773235

Казань - 2008

Работа выполнена в Казанском государственном архитектурно-строительном университете

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Хозин Вадим Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Иващенко Юрий Григорьевич

доктор химических наук, профессор
Строганов Виктор Фёдорович

Ведущая организация: Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится «23» декабря 2008 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул.Зеленая, 1, ауд. 3-203 (зал заседаний Учёного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат размещён на сайте: <http://www.kgasu.ru>

Автореферат разослан «21» ноября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439029

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., проф.

Л.А. Абдрахманова

ОБЩАЯ ХРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Перспективным направлением улучшения технологических, физико-механических, теплофизических и других свойств композиционных материалов строительного назначения является разработка и применение комплексных вяжущих, среди которых особый интерес представляют органо-неорганические композиции. Представителями таких композиций являются гибридные органо-неорганические связующие, которые позволяют получать композиционные материалы, обладающие свойствами, присущими как органическим полимерам, так и неорганическим материалам.

При использовании в качестве неорганического компонента водных растворов силикатов щелочных металлов в композициях содержится значительное количество воды. В связи с этим в качестве модификаторов силикатных композиций можно рассматривать изоцианатсодержащие соединения (ИСС), обладающие высокой реакционной способностью по отношению к воде.

Анализ литературы в области изучения композиций на основе водных растворов силикатов щелочных металлов и ИСС позволяет сделать следующие выводы: в качестве неорганического компонента обычно используются низкомолекулярные растворы силикатов натрия, процессы отверждения таких композиций протекают в течение длительного времени (около 30 сут), а в полученных материалах содержится значительное количество свободных $-NCO$ - групп. Практическое использование гибридных связующих на основе ИСС и водных растворов силикатов щелочных металлов сводится в основном к применению их в качестве клеевых составов и для закрепления грунтов при прокладке туннелей, хотя перспективных направлений использования может быть больше. Их высокий технический потенциал в настоящее время ещё не полностью реализован.

Целью настоящей работы является разработка гибридных органо-неорганических связующих на основе полиизоцианата и водных растворов силикатов натрия и получение на их основе композиционных строительных материалов.

В соответствии с поставленной целью определены следующие **задачи**:

1. Исследовать процессы структурообразования в связующих на основе полиизоцианата и водных растворов силикатов натрия: изучить совместимость компонентов, установить фазовую структуру эмульсий и отверждённых связующих, химическое строение основных продуктов взаимодействия;
2. Разработать технологические режимы получения гибридных связующих на основе полиизоцианата и водных растворов силикатов натрия и оптимизировать их для обеспечения максимальной степени конверсии $-NCO$ – групп, преобладания триизоциануратов в продуктах отверждения и, тем самым, достижения высокой тепло- и термостойкости материалов;
3. Изучить технологические и эксплуатационно-технические свойства композитов в зависимости от состава и условий получения;

4. Провести оптимизацию составов гибридных связующих для базальтопластиков согласно выбранным параметрам оптимизации с помощью методов анализа многомерных данных: построить модель, описывающую и прогнозирующую наиболее важные свойства связующих;

5. Разработать составы и технологические параметры получения композиционных материалов строительного назначения на гибридных связующих, а именно:

- теплоизоляционных материалов;
- базальтопластиков.

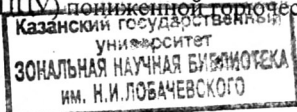
Научная новизна работы состоит в следующем:

- Установлены особенности структурообразования в системах полиизоцианат – водные растворы силикатов натрия при повышении температуры, проявляющиеся в увеличении доли полимочевин и триизоциануратов в отверждённых материалах;
- Обнаружен эффект повышения теплостойкости отверждённых композитов с увеличением доли органического олигомера в связующих, обусловленный преобладанием в продуктах отверждения триизоциануратов, характеризующихся высокой термостабильностью;
- Установлено, что изменение силикатного модуля неорганического компонента в интервале от 2,8 до 4,5 не влияет на структурные параметры эмульсий, а в отверждённых композитах переход из области жидких стёкол в область полисиликатов приводит к формированию более однородной фазовой структуры и уменьшению среднего размера частиц дисперсной фазы (с 6,5-9 до 3-3,5 мкм), что приводит к увеличению прочностных характеристик и теплостойкости;
- С привлечением проекционных математических методов (метода главных компонент и регрессии на главные компоненты) разработана многомерная модель, позволяющая прогнозировать изменение свойств связующих: прочности, теплостойкости, твёрдости, конверсии изоцианатных групп и др. при изменении их компонентного состава и физико-химических характеристик неорганического компонента.

Практическая значимость. Разработаны составы гибридных связующих на основе полиизоцианата (ПИЦ) и водных растворов силикатов натрия, изменяющие в широком пределе технологические и эксплуатационно-технические показатели, что позволяет рекомендовать их к практическому использованию в композиционных материалах различного назначения. Оптимизированы технологические режимы получения гибридных связующих и композиционных материалов на их основе.

Разработаны составы гибридных связующих для получения методом пултрузии одноосноориентированной базальтопластиковой арматуры (БПА), которая не уступает промышленным аналогам на эпоксидных и винилэфирных связующих по механическим параметрам и превосходит их по щелочестойкости, тепло- и огнестойкости.

Получены модифицированные гибридным связующим наполненные жёсткие пенополиуретаны (ППУ) пониженной горючести.



Применение гибридных органо-неорганических связующих в составах БПА и ППУ позволяет снизить полимероёмкость и стоимость данных композиционных материалов за счёт введения в их состав дешёвых и недефицитных неорганических компонентов.

Реализация работы. Работа «Пенополиуретаны, модифицированные неорганическими реакционноспособными наполнителями» в 2003 году была отмечена премией и дипломом второй степени третьего Республиканского конкурса научных работ среди студентов высших учебных заведений на соискание премии им. Н.И.Лобачевского. Работа, содержащая результаты исследований гибридных связующих для базальтопластиков, в 2005 году удостоена именной стипендии главы администрации г.Казани. Проект «Неметаллическая арматура строительного назначения на гибридном связующем с высокой теплостойкостью» - победитель конкурсной программы «Идея-1000» в номинации «Молодёжный инновационный проект» в 2006 году, и в течение 2007 года проекту было оказана паритетное финансирование со стороны Инвестиционно-венчурного фонда РТ и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд Бортника, г.Москва).

Результаты исследований использованы при разработке проекта технических условий «Базальтопластиковая арматура на гибридных органо-неорганических связующих».

По теме диссертации выполнены дипломные научные работы.

Выпущена опытно-промышленная партия базальтопластиковой арматуры в ООО «Гален» (г.Чебоксары).

Достоверность результатов работы и научных выводов обеспечивается достаточно большим объёмом экспериментальных данных, полученных с привлечением широкого круга современных методов исследований, и подтверждается сходимостью численного моделирования в рамках разработанной математической модели и проверочного физического эксперимента.

Апробация работы. Основные положения и результаты научной работы представлялись и докладывались на ежегодных конференциях КазГАСУ (Казань, 2003-2008гг.), а также на конференциях общероссийского и международного уровня, таких как: Всероссийская молодёжная научная конференция «XI Туполевские чтения» (Казань, КГТУ им.А.Н.Туполева, 2003г.), Международная научно-технической конференции молодых учёных «Актуальные проблемы современного строительства» (Санкт-Петербург, 2004г.), Межвузовская научно-техническая конференция по итогам научно-исследовательской работы студентов в 2003г. (Самара, СамГАСА, 2004г.), Республиканский конкурс научных работ среди студентов на соискание премии имени Н.И.Лобачевского (Казань, 2004г.), Межвузовская научно-методическая конференция «Научно-исследовательская деятельность студентов – первый шаг в науку» (Набережные Челны, КамПИ, 2004г.), Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2004г., 2007г.), X Академические чтения РААСН «Достижения,

проблемы, и направления развития теории и практики строительного материаловедения» (Пенза-Казань, 2006), Четвёртая Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007г.), Третья международная школа по химии и физикохимии олигомеров (Петрозаводск, 2007г.), VI Международный симпозиум «Современные методы анализа многомерных данных» (Казань, 2008г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ (в журналах по списку ВАК РФ – 3 статьи), получен патент РФ «Стержень для армирования бетона» № 2286315.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка использованных источников и двух приложений. Работа изложена на 195 страницах машинописного текста, включающего 37 таблиц и 85 рисунков и фотографий. Список литературы содержит 152 источника.

Первая глава представляет собой литературный обзор по анализу проведённых исследований в области разработки гибридных органо-неорганических систем и связующих, изучения их структуры и свойств, а также практического использования. Обоснована цель работы и осуществлена постановка задач.

Вторая глава содержит характеристику объектов исследования, методики приготовления гибридных связующих и композиционных материалов на их основе, а также перечень использованных в работе методов исследования. Для исследования процессов структурообразования гибридных связующих на основе ПИЦ и водных растворов силикатов натрия были использованы современные физико-химические методы: оптическая интерферометрия, ИК - спектроскопия, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термический и термомеханический анализ. Оптимизация составов гибридных связующих для их дальнейшего использования в волокнистоармированных композиционных материалах была проведена с помощью методов анализа многомерных данных.

В третьей главе представлены результаты исследования совместимости полиизоцианата и раствора силиката натрия, молекулярной и фазовой структуры связующих различных составов, их тепло- и термостойкости.

Четвёртая глава посвящена изучению технологических и эксплуатационно-технических свойств гибридных органо-неорганических связующих. Обоснован выбор составов связующих для теплоизоляционных материалов и базальтопластиков.

Пятая и шестая главы содержат экспериментальные данные по разработке составов композиционных строительных материалов на основе гибридных связующих и изучению их характеристик. Оптимизированы температурно-временные режимы получения БПА, представлены результаты исследований физико-механических характеристик, химстойкости и огнестойкости. Рассмотрены изменения в существующих пултрузионных технологических линиях при изготовлении БПА на разработанных связующих

в промышленном масштабе. Разработаны самозатухающие жёсткие ГПУ на гибридных связующих для теплоизоляции ограждающих конструкций гражданских и промышленных зданий, а также систем трубопроводов.

В *приложение* входит содержание проекта ТУ «Базальтопластиковая арматура на гибридных органо-неорганических связующих» и патента «Стержень для армирования бетона».

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность научному консультанту – профессору кафедры ТСМИК Абдрахмановой Л.А., сотрудникам кафедры ТСМИК за своевременную помощь и полезные советы при выполнении работы и обсуждении результатов исследований. Автор признателен сотрудникам КазГАСУ – ст.преп. Кузнецовой Л.М. и к.т.н., доц. Ягунду Э.М., д.т.н., проф. Сулейманову А.М.; к.х.н. Пестерникову Г.Н. и Обуховой В.Б. (НПЦ «НОМАК», г.Казань), д.х.н. Чалых А.Е., к.х.н. Шапагину А.В., к.х.н. Хасбиуллину Р.Р. (ИФХЭ РАН им.А.Н.Фрумкина), д.ф.-м.н. Померанцеву А.Л. и к.т.н. Родионовой О.Е. (ИХФ РАН им.Н.Н.Семёнова), д.геол.-мин.н. Лыгиной Т.З. (ЦНИИГеолнеруд) за помощь в проведении исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

При получении гибридных связующих на основе полиизоцианата и водных растворов силикатов натрия, наряду с образованием органического и неорганического полимеров (полимочевины и поликремниевой кислоты), возможно образование триизоциануратов и химическое взаимодействие компонентов с образованием ковалентных связей. Из всех образующихся органических продуктов триизоцианураты обладают наибольшими прочностными характеристиками, тепло- и термостойкостью. Системы на основе щелочных металлов являются известными катализаторами циклотримеризации изоцианатов, и присутствие их в композициях обуславливает возможность образования триизоциануратов.

При отверждении таких связующих формируется микрогетерогенная структура, состоящая из полимерной матрицы, неорганических включений и промежуточных слоёв.

Свойства отверждённых связующих определяются молекулярно-химическим строением матрицы (соотношением образующихся органических продуктов), а также формой, размером и количеством дисперсных включений, которые могут выполнять роль наполнителей. В свою очередь, на молекулярную и фазовую структуру будут оказывать влияние соотношение органического и неорганического компонентов, физико-химические характеристики раствора силиката натрия и технологические режимы получения.

Нами *предполагалось*, что регулирование процессов структурообразования гибридных связующих, направленное на увеличение доли триизоциануратов в продуктах отверждения, а также оптимизацию фазовой структуры, позволит получить композиты, обладающие высокой

прочностью, тепло- и термостойкостью значительно превышающей тепло- и термостойкость органических полимеров.

Исследование процессов структурообразования гибридных связующих на основе полиизоцианата и щелочных силикатов

Приготовление гибридных связующих осуществлялось путём смешения органического и неорганического компонентов на лопастной мешалке в течение 2-3 мин. Полученные эмульсии выдерживали при комнатной температуре в течение 12-16 ч. Затем проводили термообработку связующих при 100°C с предварительной выдержкой при 80°C в течение 1 ч.

Содержание водного раствора силикатов натрия в составах связующих варьировалось от 20 до 45 масс.% - для жидких стёкол ($CM=2,8-3,7$) и от 10 до 25 масс.% - для полисиликатов натрия ($CM=4-4,5$). Установлено, что при высоком содержании раствора силиката в композиции (более 40-45%) происходит расслоение в системе. Кроме того, данные составы характеризуются значительными усадочными деформациями и склонностью к трещинообразованию в процессе отверждения. При малом содержании неорганического компонента (менее 10-15%) при смешении реагентов образуется грубая эмульсия, также склонная к расслоению.

Связующие на основе ПИЦ и водных растворов силикатов натрия представляют собой гетерогенные системы, как в жидком состоянии, так и в отверждённом. В области исследуемых составов гетерогенность возникает уже на стадии смешения компонентов, о чём свидетельствуют представленная на рис.1 интерферограмма. Отсутствие искажения интерференционной картины в зоне контакта двух фаз свидетельствует о полной несовместимости полиизоцианата и жидкого стекла.

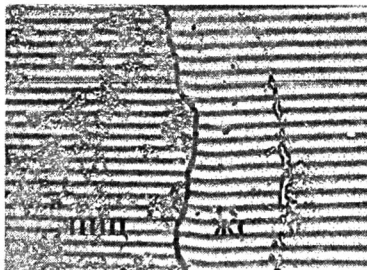


Рис.1. Интерферограмма сопряжённых фаз ПИЦ-ЖС через 2-3 мин после совмещения

Ввиду отсутствия взаимодиффузии для получения стабильной эмульсии необходимо интенсивное перемешивание.

В процессе получения эмульсий можно выделить три основных этапа. На первом этапе образуется грубая множественная эмульсия, проявляющая склонность к расслоению. По мере перемешивания увеличивается дисперсность – эмульсия становится микрогетерогенной и более вязкой. Третий этап наступает с момента потери текучести до получения неэластичного материала.

Структура эмульсий ПИЦ - ЖС и ПИЦ - полисиликат натрия (ПН) была изучена методом оптической микроскопии. Выявлена их микрогетерогенная структура (рис.2), состоящая из дисперсионной среды и дисперсных частиц сферической формы с размером от 1-2 до 7-8 мкм. Дисперсная фаза в свою очередь представляет дисперсию коллоидного кремнезёма в растворе щёлочи.

Вероятно, эмульсии содержат и более мелкие частицы, неразличимые при данном увеличении.

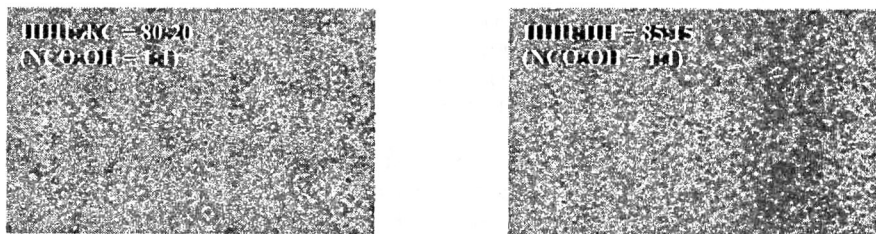


Рис.2. Микрофотографии эмульсий на ЖС (СМ=2,8) и ПН (СМ=4,0) ($1000\times$).

Для изучения кинетики реакций и химического строения продуктов совмещения был использован метод ИК-спектроскопии. Приведённые на рис.3 ИК-спектры отличаются временем жизни композиций и режимом отверждения. Характеристические полосы поглощения 2272см^{-1} и 3422см^{-1} в спектре 1, снятом сразу после смешения компонентов, свидетельствуют о присутствии в композиции изоцианатных и гидроксильных групп. В области поглощения карбонильных групп (C=O) ($1640\text{--}1730\text{см}^{-1}$) проявляется сложный контур, состоящий из нескольких налагающихся друг на друга полос. В этой области (Амид I) присутствуют полосы поглощения уретановых групп – наиболее высокочастотные с положением максимума на $1700\text{--}1730\text{см}^{-1}$,

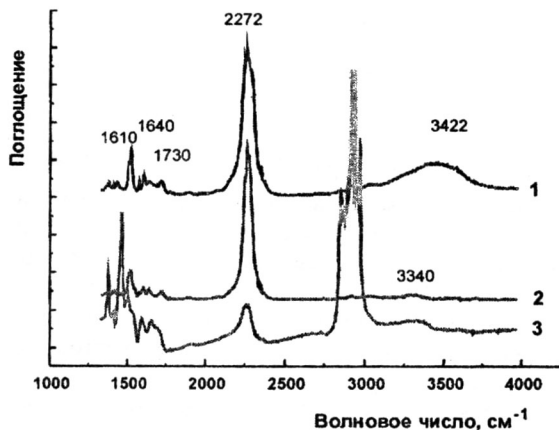


Рис.3. ИК-спектры композиции ПН:ЖС(СМ=3,7)=80:20:

- 1 – сразу после смешения;
- 2 – через 24ч отверждения при нормальных условиях;
- 3 – после термоотверждения: 1ч – 80°C , 6ч – 100°C .

триизоциануратных циклов с максимумом при $1680\text{--}1690\text{см}^{-1}$, а также мочевинных групп, имеющие частоту в максимуме $1650\text{--}1660\text{см}^{-1}$. Разделение сложного контура полосы Амид I на составляющие проводилось с помощью программного комплекса для регистрации и обработки ИК-спектров «ВИАЛ».

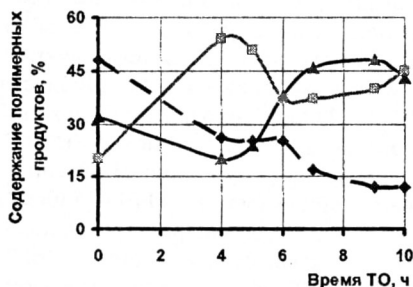
После выдержки в течение одних суток при комнатной температуре в спектре композиции практически исчезает полоса 3422см^{-1} , отвечающая за колебания ОН-групп, и появляется полоса 3340см^{-1} ,

связанная с появлением в системе аминогрупп. При этом количество непрореагировавших изоцианатных групп снижается до 34-36%, что

свидетельствует о протекании реакции мочевинообразования, на первой стадии которой образуются аминокруппы. Тепловая обработка значительно ускоряет расходование изоцианатных групп, что можно наблюдать по спектру 3, снятому после термообработки: композиция содержит всего 2-2,5% непрореагировавших – NCO - групп.

По литературным данным при отверждении систем при комнатной температуре и под действием различных отвердителей конверсия –NCO - групп не превышает 70-75%; а при проведении предложенной нами тепловой обработки при 100°C (с предварительной выдержкой в течение 1ч при 80°C) позволяет достигнуть достаточно высокой степени конверсии NCO-групп, как в случае использования ЖС (92-99%), так и в случае ПН (83-89%).

Изменение количественного соотношения образующихся органических продуктов – мочевины, уретана и триизоцианурата - в зависимости от содержания неорганического компонента и времени тепловой обработки представлено на рис.4.



а). ПИЦ:ЖС (СМ=2,8) = 80:20

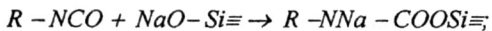


б). ПИЦ:ЖС (СМ=2,8) = 60:40

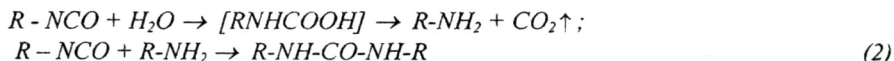
Рис.4. Изменение содержания полимерных продуктов в процессе тепловой обработки

Из перечисленных продуктов наибольшей прочностью, тепло- и термостойкостью, как известно, обладают триизоцианураты, а наименьшей термостойкостью – уретаны. В связи с этим оптимальными с точки зрения достижения высокой термостойкости и прочности следует считать те условия получения (составы и температурно-временные режимы отверждения), при которых достигается максимальное содержание триизоциануратов в композиции и минимальное – уретана.

Следует отметить, что преимущественным направлением реакций до тепловой обработки является уретанообразование (реакция 1), которое протекает на границе раздела фаз с участием силиката; при увеличении температуры до 100°C интенсивно протекают реакции мочевинообразования и тримеризации (реакции 2 и 3 соответственно).



(1)



Снижение содержания ЖС в композиции с 40% (рис.4б) до 20% (рис.4а) способствует увеличению количества образующихся триизоциануратов с 35 до 45% и снижению уретана до 10%. Высокая доля неорганического компонента в составе приводит к появлению в системе нового продукта - продукта деструкции уретана, а также увеличению количества самого уретана до 18%. В связи с этим, можно было предположить, что снижение количества ЖС в связующем окажет положительное влияние на термостойкость и прочность связующих.

Для подтверждения данного предположения нами был проведён термический и ДСК-анализ отверждённых связующих.

Из представленных на рис.5 данных дифференциальной сканирующей калориметрии видно, что образцы отверждённых связующих имеют три ярко выраженных эндотермических максимума: первый (небольшой) – в области температур 50-100⁰С; второй – в области 100-150⁰С – связан с расстекловыванием полиуретановой составляющей; третий – в интервале температур 250-350⁰С - сопровождает термоокислительную деструкцию мочевинных групп. При увеличении содержания ЖС в композиции оба эндотермических максимума смещаются в область более низких температур. Так, при увеличении ЖС с 20 до 40% пик второго теплового эффекта смещается со 126⁰С до 115⁰С, а третьего теплового эффекта – с 306⁰С до 283⁰С.

Следует отметить значительное увеличение относительной площади второго теплового эффекта и уменьшение площади третьего при росте доли ЖС. Эти преобразования связаны с изменением доли соединений, совершающих те или иные переходы в указанных температурных интервалах и хорошо коррелируют с ИК-спектральными данными, согласно которым: увеличение доли ЖС приводит к увеличению количества уретана в связующем, и, соответственно, должно привести (и приводит) к увеличению площади второго теплового эффекта.

При замене ЖС в связующем на эквивалентное количество полисиликата натрия (NCO:ОН=1:1) термическая стабильность композитов возрастает – пик третьего теплового эффекта смещается с 306⁰С до 317⁰С.

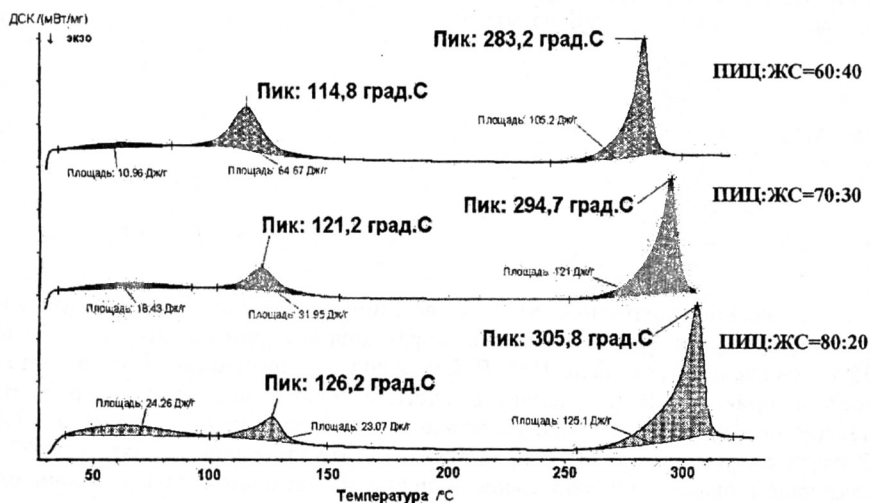


Рис.5. ДСК связующих на жидком стекле с $CM=2,8$

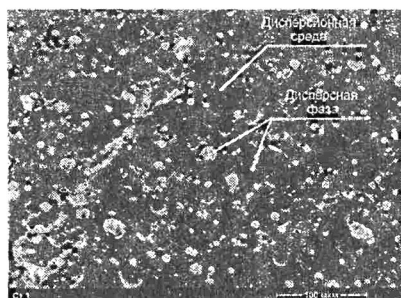
Связующие, будучи в исходном состоянии двухфазными системами (эмульсиями типа «жидкость в жидкости»), в отверждённом состоянии также представляют собой гетерофазные, но твёрдые системы, состоящие из непрерывной полимерной матрицы (дисперсионной среды) и дисперсной фазы в виде частиц сферической формы.

Исследования *фазовой структуры* отверждённых связующих и её *элементного состава* проводили на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM-500, оборудованном микроанализатором с дисперсией по энергиям Kevex-Ray. На рис.6 представлены микрофотографии образцов связующих, содержащих жидкое стекло с $CM=2,8$ в количестве 20, 30 и 40%.

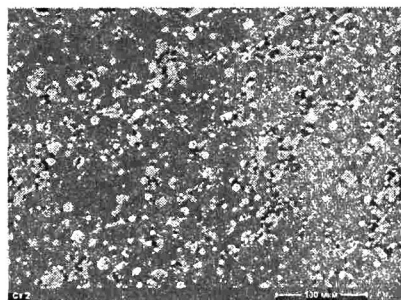
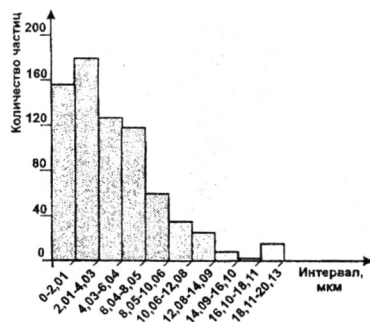
Из представленных данных следует, что увеличение содержания ЖС в составе исходных композиций приводит к увеличению доли дисперсной фазы. Очевидно, дисперсная фаза в исследуемых композитах образована продуктами поликонденсации жидкого стекла.

Качественный элементный анализ фаз по линиям характеристического рентгеновского излучения кремния и натрия подтвердил то, что дисперсная фаза действительно обогащена кремнием.

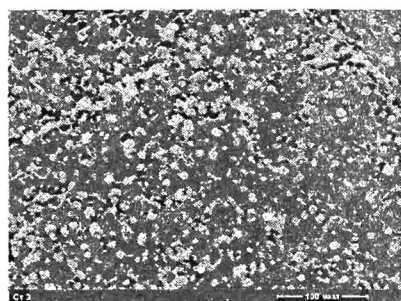
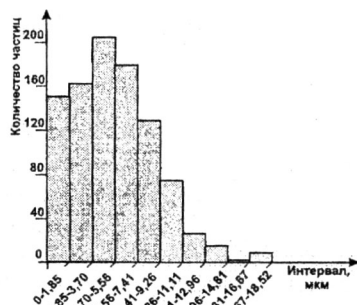
При использовании в связующих жидких стёкол с $CM \geq 3,7$ и полисиликатов натрия значительно уменьшается средний размер дисперсной фазы – до 3-3,5 мкм, а максимальный размер частиц снижается вдвое – с 20-25 мкм до 10-12,5 мкм (рис.7).



ПИЦ:ЖС = 80:20



ПИЦ:ЖС = 70:30



ПИЦ:ЖС = 60:40

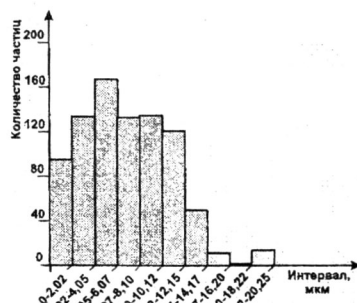
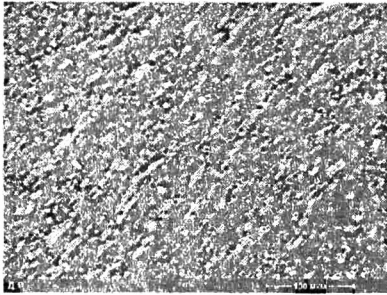


Рис.6. Микрофотографии отверждённых связующих на ЖС и гистограммы распределения частиц дисперсной фазы

Можно предположить, что более однородная фазовая структура связующих на ЖС с $СМ \geq 3,7$ и полисиликатах натрия, характеризующаяся меньшими размерами частиц дисперсной фазы, будет оказывать положительное влияние на эксплуатационно-технические свойства отверждённых связующих.



ПНЦ:ПН = 85:15

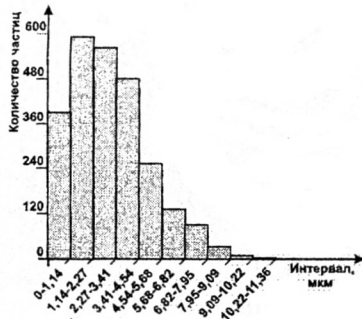


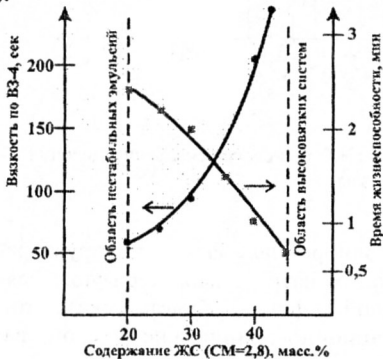
Рис.7. Микрофотографии отвержденного связующего на ПНН (СМ=4,0) и гистограмма распределения частиц дисперсной фазы

Исследование технологических и эксплуатационно-технических свойств гибридных связующих

Для применения исследуемых систем в качестве связующих для композиционных материалов они должны обладать однородностью, достаточной жизнеспособностью и невысокой вязкостью. С увеличением содержания неорганического компонента (независимо от его СМ) *вязкость связующих* возрастает, а *время гелеобразования* снижается. Как видно из представленных на рис.8 графиков, увеличение СМ сужает диапазон устойчивых составов связующих и несколько сдвигает его в область более низких концентраций неорганического компонента.

После определения технологических свойств были изучены физико-механические свойства и теплостойкость отвержденных связующих. В зависимости от состава связующих их свойства меняются в широком диапазоне: так, прочность при сжатии изменяется от 40 до 105 МПа, модуль упругости от 350 до 1330 МПа, теплостойкость составляет 190-280°C.

а).



б).

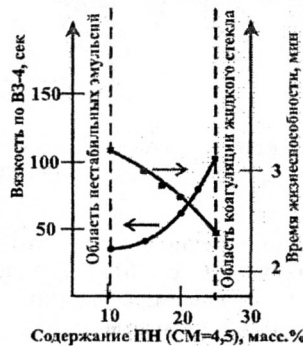


Рис.8. Вязкость и время жизнеспособности связующих на ЖС (а) и ПНН (б) в зависимости от содержания неорганического компонента

В каждом конкретном случае выбор состава связующего будет зависеть от вида и технологии изготовления материала, в котором оно будет использоваться.

При использовании разработанных связующих в качестве компонента вспененных материалов основными критериями применимости будут: низкая вязкость, максимальная скорость отверждения, высокая доля неорганического компонента (для более эффективного снижения горючести теплоизоляционного материала). С этой точки зрения, для теплоизоляционных материалов предпочтительно использовать связующие на жидком стекле с невысоким СМ (2,8-3,0).

Широкий спектр требований, предъявляемых к связующим для армированных пластиков (низкая вязкость, длительная жизнеспособность, щелочестойкость, прочность и теплостойкость), а также многокритериальность задачи оптимизации затрудняют выбор конкретного состава без привлечения специальных методов анализа.

Оптимизация составов гибридных связующих для базальтопластиков с помощью методов анализа многомерных данных

Оптимизация состава связующих для базальтопластиков была проведена с привлечением методов анализа многомерных данных (АМД). Анализируемые данные были разбиты на два блока – матрицы. В блок независимых переменных X (27×5) были включены следующие факторы: СМ; плотность неорганического компонента; содержание воды, ПИЦ и раствора силиката натрия. Блок зависимых переменных Y (27×10) содержал следующие характеристики: вязкость; время гелеобразования; краевой угол смачивания; время тепловой обработки; конверсию NCO-групп; водостойкость; прочность при сжатии и модуль упругости; твердость; теплостойкость.

Применение методов АМД обусловлено тем, что визуализировать изменение свойств связующих в зависимости от значения пяти входных переменных в шестимерном пространстве не представляется возможным.

В связи с этим на первом этапе оптимизации был использован метод главных компонент (МГК) для сжатия исходных данных (понижения размерности матрицы X). В результате 5 входных параметров было заменено двумя, так называемыми главными компонентами (ГК). В математическом смысле ГК является линейной комбинацией исходных переменных. Две выбранные ГК описывали 99% изменений, происходящих в данных. Исходная матрица X была заменена матрицей T (27×2) согласно известной формуле:

$$X = TP' + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a' + E \quad (1),$$

где T – матрица счетов; P' – матрица нагрузок; E – матрица остатков.

МГК позволил выявить внутреннюю структуру данных и визуально представить все исходные данные X в новой системе координат – системе главных компонент (ГК). График счетов (рис.9а) показывает взаимоотношение

образцов в новом пространстве ГК. График нагрузок (рис.9б) показывает весовые коэффициенты каждой исходной переменной.



Рис.9. График счетов (а) и нагрузок (б)

На втором этапе оптимизации с помощью метода регрессии на главные компоненты (РГК) для всех свойств связующих были построены регрессионные уравнения общего вида:

$$y = b_0 + b_{01}t_1 + b_{02}t_2 + b_{12}t_1t_2 + b_{11}t_1^2 + b_{22}t_2^2 \quad (2),$$

где $b_0, b_{01}, \dots, b_{22}$ — коэффициенты регрессионного уравнения.

Все свойства были представлены в виде двумерных диаграмм и трёхмерных поверхностей, как это представлено в качестве примера для прочности при сжатии и теплостойкости. Также приведены регрессионные уравнения для этих случаев.

На заключительном этапе построенная модель была использована для прогнозирования оптимальных составов для базальтопластиков, обладающих наилучшими характеристиками. При оптимизации к связующим были предъявлены следующие требования: максимальная теплостойкость при сохранении высокой прочности, низкой вязкости и конверсии изоцианатных групп более 90%.

После наложения параметров оптимизации на ранее полученные данные моделью было предсказано шесть оптимальных составов связующих (табл.1), пять из которых были экспериментально проверены (состав 3м не подвергался проверке в связи с отсутствием раствора силиката натрия с необходимым СМ). В результате было выбрано два состава (1м и 5м), обладающих наилучшими характеристиками. Эти образцы удовлетворяют предъявленным к ним оптимизационным требованиям, а их теплостойкость доходит до 290°C. В дальнейшем, именно эти составы связующих были использованы при изготовлении армированных пластиков.

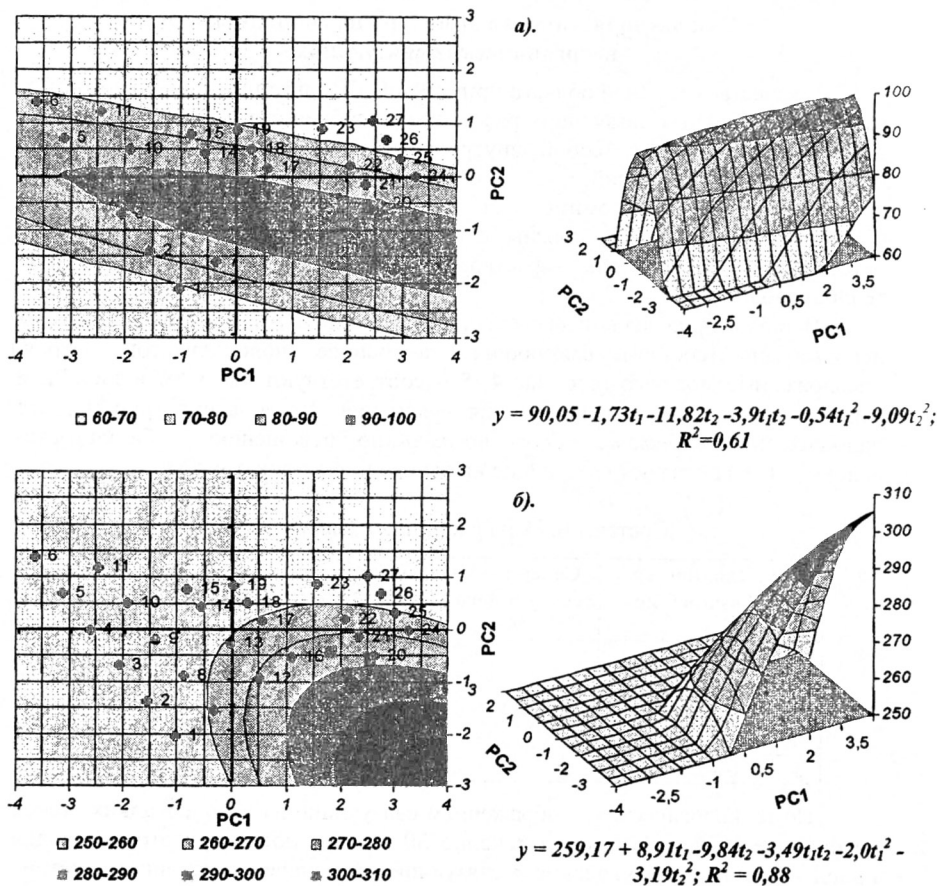


Рис. 10. Изменение прочности при сжатии (МПа) (а) и теплоустойкости ($^{\circ}\text{C}$) (б) связующих в зависимости от состава в системе ГК

Таблица 1

Исходные характеристики предложенных моделью составов и их координаты в системе главных компонент

№ обр.	СМ	Плотность, г/см ³	Содержание воды, %	ПИЦ, %	ЖС (ПН), %	t ₁	t ₂
1м	3,90	1,27	68,00	87,50	12,50	2,41	-1,24
2м	3,90	1,27	68,00	85,00	15,00	2,15	-0,89
4м	4,04	1,23	69,50	90,00	10,00	3,08	-1,30
5м	4,04	1,23	69,50	88,00	12,00	2,82	-0,94
6м	4,04	1,23	69,50	85,00	15,00	2,55	-0,58

Базальтопластиковая арматура на гибридных органо-неорганических связующих

В качестве основной области применения базальтопластиковой арматуры (БПА) на гибридных связующих рассмотрены гибкие связи, предназначенные для соединения между собой внутреннего и наружного слоёв стеновых ограждающих конструкций.

Гибкие связи, помимо высоких прочностных характеристик и анкерующей способности, должны обладать устойчивостью к щелочной среде бетонов и цементных растворов, теплостойкостью и низкой теплопроводностью.

В табл.2 приведены исследованные составы БПА. При получении БПА использованы составы связующих на основе полисиликатов натрия, предложенные моделью (составы 4, 5 – соответствуют 1м и 5м в табл.2), и жидких стёкол (составы 1-3) – для сравнения. Установлено (рис.11), что наибольшей смачивающей способностью по отношению к базальтовым волокнам (БВ) обладают связующие на основе полисиликатов натрия.

Таблица 2

Составы БПА на гибридных связующих

№	Условное обозначение	Содержание связующего, %	Состав связующего, масс. %:	
			ПИЦ	ЖС/ПН (СМ)
1	БПА-1	25-30	70	30 (2,8)
2	БПА-2		75	25 (3,5)
3	БПА-3		80	20 (3,7)
4	БПА-4		87,5	12,5 (3,9)
5	БПА-5		88	12 (4,04)

По технологическим соображениям связующие на основе жидких стёкол рекомендуется использовать в течение 30-60 мин после приготовления для пропитки базальтового волокна, а связующие на основе полисиликатов натрия – в течение 90-120 мин, пока их вязкость сравнительно невысока (рис.12).

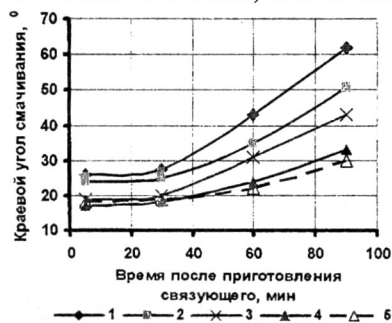


Рис.11. Изменение краевого угла смачивания в зависимости от состава связующего

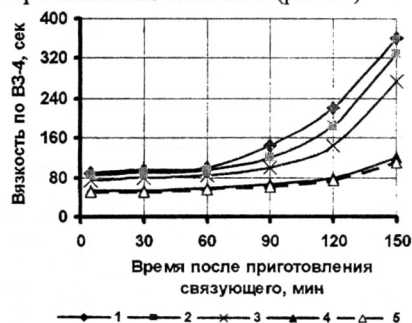


Рис.12. Изменение вязкости связующих во времени в зависимости от состава

Режимы отверждения образцов БПА выбирали, анализируя кинетику изменения водопоглощения и прочности при сжатии образцов в зависимости от времени тепловой обработки. В результате было выбрано следующее время тепловой обработки: для составов на жидких стёклах – 3-5ч, для составов на полисиликатах натрия – 6ч.

Из разработанных составов наибольшими прочностными характеристиками обладает БПА на полисиликатах натрия. По прочности на сжатие, изгиб и растяжение (табл.3) она незначительно уступает только стеклопластиковой арматуре (СПА) Бийского завода стеклопластиков (СПА БЗС и БПА «Гален» рассматриваются в качестве промышленных аналогов). При этом более высокую прочность СПА БЗС можно объяснить отработанной технологией изготовления, при которой достигается максимальное содержание армирующего наполнителя и плотная упаковка волокон в стержне, о чём свидетельствует и более высокая плотность СПА (2200 кг/м^3) по сравнению с БПА (1850 кг/м^3), хотя плотность самого стекловолокна меньше, чем у базальтового.

Таблица 3

Прочностные характеристики

Свойство	Образец			
	БПА-4	БПА-5	БПА «Гален»	СПА БЗС
Прочность при сжатии, МПа	335	340	330	380
Прочность при изгибе, МПа	1020	980	960	1250
Прочность при растяжении, МПа	1070	1040	1010	1090

Химическую стойкость определяли ускоренным методом по изменению массы образцов после кипячения в агрессивных средах. Воздействие щелочной среды оказывает наибольшее разрушающее воздействие на образцы: потеря массы при кипячении для БПА «Гален» составляет 14%, для СПА – 4%, а для БПА разработанных составов – не более 2,5%.

Для оценки коррозионной стойкости определяли степень сохранения прочности образцов БПА после выдержки в щелочной среде. Этот показатель у БПА разработанных в 1,5-2 раза выше, чем у промышленных аналогов. Высокая щелочестойкость и коррозионная стойкость БПА на гибридных связующих положительно отразится и на долговечности, так как основной средой, в которой эксплуатируются гибкие связи, является щелочная.

Теплостойкость БПА на гибридных связующих выше, чем у промышленных аналогов, что связано с большей теплостойкостью гибридных связующих ($280-290^\circ\text{C}$, а для эпоксидных и винилэфирных – $100-130^\circ\text{C}$). Температура разрушения образцов разработанных составов при воздействии изгибающей нагрузки (10% от разрушающей) – $215-235^\circ\text{C}$, а у аналогов всего $100-105^\circ\text{C}$. Потеря массы при горении у БПА разработанных составов значительно меньше, чем у промышленных аналогов (в 2,5-4 раз).

Таким образом, базальтопластиковая арматура на гибридных органо-неорганических связующих по прочностным характеристикам находится на

уровне аналогов, а по щелочестойкости и теплостойкости значительно их превосходит.

Разработка пенополиуретанов, модифицированных гибридным органо-неорганическим связующим

Исследование зависимостей технологических и физико-механических свойств пенополиуретана (ППУ) от содержания в исходной композиции гибридного связующего позволило определить оптимальную концентрацию связующих – 5-10%. При такой концентрации ячеистая структура материала однородна, *к.к.к.* максимален (4,5-5,5), а *прочность при сжатии* достаточно высока (0,2МПа). При этом *плотность* материала снижается в два раза – с 75 до 30-40кг/м³. Оптимальное соотношение компонентов связующего ПИЦ:ЖС(СМ=2,8) = 80:20. При испытании на *огнестойкость* все образцы ППУ оказались горючими, однако следует отметить меньшую интенсивность горения образцов, содержащих 10-20% гибридного связующего.

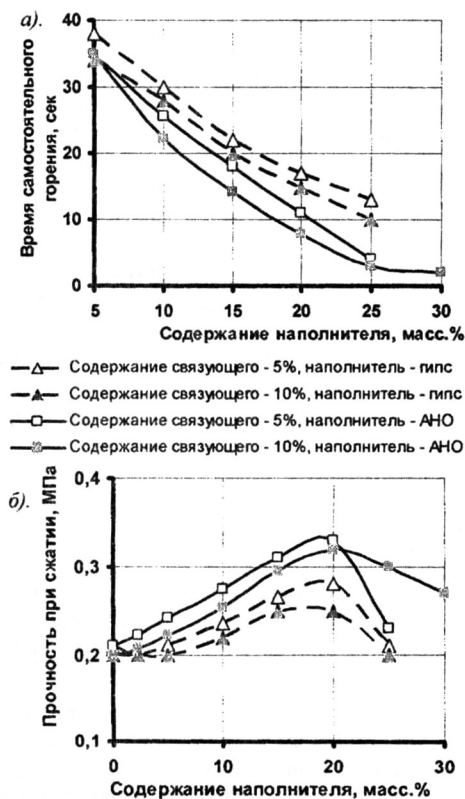


Рис. 13. Время самостоятельного горения (а) и прочность при сжатии (б) наполненных ППУ

В целях дальнейшего увеличения огнестойкости материала были использованы тонкодисперсные минеральные наполнители, среди которых наиболее эффективными оказались полуводный гипс и алюмонатриевые отходы (АНО). Эффективность обоих наполнителей объясняется термическим разложением с выделением воды при температурах, превышающих 150-200°С. *Критериями оптимизации наполненных ППУ* явилась огнестойкость при сохранении высокой прочности и приемлемых технологических характеристик. Как видно из представленных зависимостей (рис.13), *время самостоятельного горения ППУ* закономерно снижается при увеличении содержания наполнителей. Однако, при введении обоих наполнителей выше 20-25масс.% наблюдается значительное снижение прочности (рис.15) при экстремальном увеличении плотности, что объясняется дефектной ячеистой

структурой и образованием крупных пор.

Таким образом, в качестве оптимальных нами были выбраны 4 состава ППУ-композиций. Среди них: состав, наполненный 20% гипса при содержании связующего 5% и составы, наполненные АНО в количестве 20-25% при содержании связующего 5-10%.

Разработанные составы ППУ (оптимальные) обладают пониженной горючестью (время самостоятельного горения составляет 3-14сек), высокой прочностью при сжатии 0,28-0,33 МПа, низкой плотностью ($60-80 \text{ кг/м}^3$) и теплопроводностью (0,028-0,029 Вт/м·К). Данные материалы могут быть рекомендованы к применению в качестве теплоизоляционного слоя в стеновых ограждающих конструкциях и системах трубопроводов. В первом случае они обеспечат повышенную надёжность трёхслойных ограждающих конструкций при пожарах, а во втором позволят транспортировать среды с высокой температурой.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. С целью разработки гибридных связующих для композиционных строительных материалов изучены процессы структурообразования, технологические и эксплуатационно-технические свойства связующих на основе ПИЦ и водных растворов силикатов натрия в широком диапазоне составов.

2. С привлечением микроскопических и интерференционных методов исследования выявлена несовместимость компонентов органо-неорганических связующих, смешение которых приводит к получению эмульсий, структура которых «наследственно» переходит при отверждении в структуру композитов. Дисперсионная среда матричных композитов образована органическими продуктами реакций, а дисперсная фаза – продуктами поликонденсации раствора силиката. Снижение доли неорганического компонента приводит к увеличению доли триизоциануратов и уменьшению полиуретанов в продуктах отверждения, а увеличение силикатного модуля (переход из области жидких стёкол в область полисиликатов) - к снижению среднего размера дисперсной фазы с 6,5-9 мкм до 3-3,5 мкм.

3. Методом ИК-спектроскопии подтверждены следующие направления реакций в исследуемых системах ПИЦ - водный раствор силиката натрия:

- уретанообразование (наиболее интенсивно протекает сразу после смешения);
- мочевинообразование (скорость процесса значительно возрастает при повышении температуры до $80-100^\circ\text{C}$);
- циклотримеризация изоцианата (скорость увеличивается при тепловой обработке).

4. Технологические режимы отверждения связующих оптимизированы с точки зрения преобладания триизоциануратов и уменьшения уретанов в продуктах отверждения;

5. Отверждённые гибридные связующие стабильны до $200-250^\circ\text{C}$. Потеря массы при нагреве связующих до $300-320^\circ\text{C}$ составляет около 20%. Наиболее

устойчивы к температурному воздействию образцы связующих, содержащие минимальное количество неорганического компонента (10-20%). При эквивалентном содержании в связующем ($\text{NCO:OH} = 1:1$) большей тепло- и термостойкостью обладают связующие на основе полисиликатов натрия.

6. Увеличение силикатного модуля раствора силиката натрия с технологической точки зрения сужает диапазон составов связующих и сдвигает его в область более низких концентраций неорганического компонента: при $\text{CM}=2,8$ устойчивыми и однородными являются составы, содержащие неорганический компонент в количестве 20-45%, при $\text{CM}=4-4,5$ оптимальное содержание неорганического компонента – 12-25%. При варьировании соотношения компонентов и CM , получены материалы с эксплуатационно-техническими свойствами, изменяющимися в широком диапазоне: твердость составляет $160-280 \text{ кг/см}^2$, прочность и модуль упругости при сжатии соответственно 40-105 МПа и 350-1330 МПа, а теплостойкость – $190-280^\circ\text{C}$.

7. Оптимизация составов гибридных связующих для базальтопластиков с привлечением методов МПК-анализа и нелинейной РГК позволила выбрать составы связующих, обладающих высокой теплостойкостью (290°C) и низкой вязкостью при сохранении высоких прочностных показателей и степени конверсии NCO -групп более 90% - это связующие с содержанием раствора силиката натрия ($\text{CM}=3,9-4,04$) от 10 до 15%. Температурно-временные условия отверждения базальтопластиковой арматуры оптимизированы с точки зрения достижения максимальной прочности и водостойкости.

8. Сравнительный анализ комплекса свойств БПА на гибридных связующих и промышленных аналогов выявил, что по прочностным характеристикам разработанные составы находятся на уровне аналогов, а по щелочестойкости и теплостойкости значительно их превосходят. Производство БПА на гибридных связующих вписывается в существующую пултрузионную технологию с некоторым её упрощением: из неё исключается узел удаления растворителя из связующего, снижается температура тепловой обработки, но увеличивается её продолжительность.

9. Оптимальное содержание в ППУ-композиции гибридного связующего - 5-10%: при этом ячеистая структура материала однородна, к.к.к. максимален (4,5-5,5), прочность достаточно высока (0,2 МПа), а плотность составляет $30-40 \text{ кг/м}^3$.

10. Для эффективного снижения горючести ППУ, модифицированных гибридным связующим, из ряда тонкодисперсных минеральных наполнителей были выбраны алюмонатриевые отходы (содержание $\text{Al}(\text{OH})_3$ более 90%) и полуводный гипс. В случае наполнения ППУ алюмонатриевым отходом минимальная горючесть (время самостоятельного горения – 4сек) и высокая прочность (0,3 МПа) наблюдается при содержании наполнителя 25% (доля гибридного связующего – 10%). При введении гипса в состав ППУ оптимальное содержание его – 20% (доля гибридного связующего – 5%). При этом время самостоятельного горения составляет 17сек, прочность при сжатии – 0,28 МПа.

11. Экономическая эффективность применения гибридных связующих в композиционных материалах (ГПУ, БПА) связана с заменой части дорогостоящего органического сырья на дешёвое неорганическое (жидкие стёкла, полисиликаты, наполнители, в том числе из числа промышленных отходов). Результаты исследований воплощены в технические решения:

- разработаны составы композиционных материалов, обладающих конкурентными преимуществами по сравнению с аналогами;
- техническая новизна решений защищена патентом РФ №2286315 «Стержень для армирования бетона»;
- разработан проект ТУ «Базальтопластиковая арматура на гибридных связующих».

Основные результаты исследований опубликованы в следующих работах:

1. Старовойтова И.А. Модификация пенополиуретанов силикатом натрия// Материалы 54-й республиканской научной конференции. Сб.научных трудов студентов. Казань: КГАСА, 2003г. – с.41-43.

2. Старовойтова И.А. Самонаполнение жёстких пенополиуретанов.// Сб. докладов 56-й Международной научно-технической конференции молодых учёных «Актуальные проблемы современного строительства». Санкт-Петербург: СПбГАСУ, 2004г. – с.70-74.

3. Старовойтова И.А. Модификация теплоизоляционных пенополиуретанов.// Материалы 23-й межвузовской научно-технической конференции по итогам научно-исследовательской работы студентов в 2003г. Самара: СамГАСА, 2004г.

4. Старовойтова И.А. Пенополиуретаны, модифицированные неорганическими реакционноспособными наполнителями.// Сб. тезисов итоговой конференции «Республиканский конкурс научных работ среди студентов на соискание премии имени Н.И.Лобачевского». Казань: КГУ, 2004г. – с.151-152.

5. Старовойтова И.А., Мубаракшина Л.Ф. Разработка эффективных теплоизоляционных пенопластов.// Межвузовская научно-методическая конференция «Научно-исследовательская деятельность студентов – первый шаг в науку». Набережные Челны: КамПИ, 2004г. – с.263-266.

6. Старовойтова И.А., Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А. Химическое наполнение поликонденсационных пенопластов.// Сб. тезисов докладов и сообщений на XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола: МарГТУ, 2004г. – с.4.

7. Старовойтова И.А. Наполнение пенополиуретанов активным кремнием.// Материалы 56-й республиканской научной конференции. Сб.научных трудов студентов. Казань: КГАСА, 2005г. – с.24-27.

8. Абдрахманова Л.А., Старовойтова И.А., Хозин В.Г. Модифицированные жёсткие пенополиуретаны для теплоизоляции //Изв.вузов. Строительство, 2005, №6, с.25-29.

9. Старовойтова И.А. Гибридные связующие нового поколения для полимерных композиционных материалов //И.А.Старовойтова, Л.А.Абдрахманова, В.Г.Хозин, Д.А.Солдатов //Сборник статей X Академических чтений РААСН «Достижения, проблемы, и направления развития теории и практики строительного материаловедения», Пенза-Казань, 2006. - С.371-374.

10. Старовойтова И.А., Хозин В.Г. Получение и свойства органоминеральных связующих на основе реакционноспособных олигомеров //Межвузовский сборник научн.трудов «Пластмассы со специальными свойствами», Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2006. – С.131-134.

11. Старовойтова И.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Алиев А.Д., Шапагин А.В. Исследование структуры и свойств органонеорганических композитов //Сб. тезисов докладов и сообщений на XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола: МарГТУ, 2007г. – С.221.

12. Старовойтова И.А. Перспективы использования гибридных органоминеральных связующих в строительных материалах различного назначения // Строительные материалы, 2007, №9. – С.2-4.

13. Старовойтова И.А., Кузнецова Л.М., Ягунд Э.М., Хозин В.Г., Маклаков Л.И., Абдрахманова Л.А. Структурообразование и свойства связующих на основе органических и неорганических олигомеров для полимерных композиционных материалов // Сб. тезисов устных и стендовых докладов Четвёртой всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку», Москва, 2007г. – С.229.

14. Старовойтова И.А., Кузнецова Л.М., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А. Изучение связующих на основе смесей реакционноспособных органических и неорганических олигомеров // Сб.тезисов Третьей международной школы по химии и физикохимии олигомеров, Петрозаводск, 2007г. – С.130.

15. Старовойтова И.А. Исследование структуры связующих на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия // Изв. КазГАСУ, 2007г., №2 (8). – С.89-94.

16. I.A. Starovoitova, V.G. Khozin, L.A. Abdrachmanova, O.Ye. Rodionova, A.L. Pomerantsev. Application of nonlinear PCR for optimization of the hybrid binder used in construction materials // Sixth Winter Symposium on Chemometrics «Modern Methods of Data Analysis», Kazan, 2007. – P.43-44.

17. Старовойтова И.А., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Оптимизация составов гибридных связующих на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия // Изв.КазГАСУ, 2008г., №2 (10). - С.122-130.

Корректурa автора
Подписано в печать 19.11.2008.
Форм. 60x84 1/16. Печать ризографическая.
Бумага тип №1. Печ. л. *16*. Тираж 100. Заказ *181*.

ПМО КГАСУ
420043, Казань, Зеленая, 1

